

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-010622
(43)Date of publication of application : 20.01.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/70
// H01B 3/40

(21)Application number : 55-084569

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.06.1980

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
SANADA SHINICHI
SUZUKI SHIYUICHI
WADA MORIYASU

(54) CATALYST FOR POLYMERIZING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled catalyst having improved stability, compatibility with a resin composition, and high activity at low temperature, capable of providing a polymer having improved electric properties by low-temperature curing in high yield, comprising an Al complex comprising a β -diketone as a ligand and a silanol group-containing organosilicon compound.
CONSTITUTION: A catalyst for polymerizing an epoxy compound is prepared by feeding (A) an aluminum complex[e.g., tris(dipivaloyl-methanato) aluminum, etc.] comprising a β -diketone as a ligand wherein a carbon in α -position of carbonyl group has an alkyl group and (B) an organosilicon compound(e.g., diphenylsilanediol, etc.) having a hydroxyl group of silanol to a polymerizing pipe replaced by N₂ gas. An epoxy compound (e.g., cyclohexene oxide, etc.) is added to the catalyst and blended fully. The pipe is sealed hermetically and polymerization reaction is carried out, to give a polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

TWO PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2)

昭57-57491

⑮ Int.Cl.³
C 08 G 59/70識別記号 庁内整理番号
6958-4J

⑭公告 昭和57年(1982)12月4日

発明の数 1

(全10頁)

1

2

⑭エポキシ化合物重合用触媒

⑰特 願 昭55-84569

⑱出 願 昭55(1980)6月24日

⑲公 開 昭57-10622

⑳昭57(1982)1月20日

㉑発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉒発 明 者 真田信一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉓発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉔発 明 者 和田守叶

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉕出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉖代 理 人 弁理士 津国肇

㉗引用文献

特 開 昭56-2319(JP,A)

特 開 昭56-92912(JP,A)

㉘特許請求の範囲

1 (1) カルボニル基の α 位炭素がアルキル基を有する β -ジケトン配位子とするアルミニウム錯体、及び

(2) シラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物

から成ることを特徴とするエポキシ化合物重合用触媒。

発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ化合物重合用触媒に関する。35
従来、エポキシ化合物の重合・硬化に使用される触媒としては、(1)有機金属化合物(例えば、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等)、(2)ルイス酸(例えば、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 等)、(3)ホウ素錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ 、5 $\text{PF}_6 \cdot \text{SPh}_3$ 等)、(4)金属アルコラート(例えば、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OR})_3$ 等、Rはアルキル基を意味する)などが知られている。しかし、これらの触媒には、それぞれ次のような欠点があった。(1)の有機金属化合物は、高活性
10 で高分子量の重合体が得られる反面、空气中で不安定で取扱いに十分な注意を要し、樹脂組成物の触媒としては、使用し難い。(2)のルイス酸及び(3)の錯体・錯塩は、重合体の収率は高いが、高分子量のものが得られない。また、(4)の金属アルコラートにおいても、樹脂組成物の触媒活性安定性が
15 劣る欠点がある。更に、上記(2)~(4)の触媒に共通する欠点として、エポキシ樹脂組成物の硬化触媒として使用した場合に、他の材料、即ちエポキシ樹脂、硬化剤、充填材などとの相溶性が悪く、特
20 に無溶媒ワニス調製する場合に障害となつた。

また、これらの触媒を用いた場合、樹脂硬化物の電気特性(特に高温における誘電正接など)を良好なものとするためには150~180℃程度の高温キュアが必要であつた。

25 本発明は、これらの欠点を解消するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、(1)所要の分子量の重合体を高収率で得られる、(2)空气中で安定性が高く、しかも従来の触媒に比し、比較的低温で高い触媒能を示す、(3)樹脂組成物を調製した場合に他の材料との相溶性がよい、(4)比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることができる、などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

上記目的を達成するものとして見出された本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、

(1) カルボニル基の α 位炭素がアルキル基を有す

3

る β -ジケトン配位子とするアルミニウム錯体及び

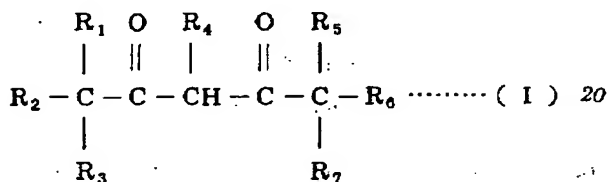
(2) シラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物

から成ることを特徴とするものである。

(1)のアルミニウム錯体1モル当り、シラノール性水酸基が1当量以上更には1~5当量となるように(2)の有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。

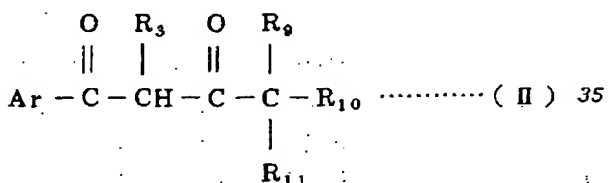
本発明の触媒の一成分であるアルミニウム錯体が配位子として有する「カルボニル基の α 位炭素がアルキル基を有する β -ジケトン」(以下、「アルキル- β -ジケトン」と略称する)として、は、次のようなものがあげられる。

(I) 式(I)で表わされるアセチルアセトン誘導体



(上式中、 $R_1 \sim R_7$ は同一でも異なつてもよく、水素原子、置換もしくは非置換の炭素原子数1~5個のアルキル基(ただし、置換基は重合反応に関与しない不活性なものである)である。但し、 $R_1 \sim R_7$ のうち少なくとも1つはアルキル基である。)

(II) 式(II)で表わされるアロイルアセチルメタン誘導体



(上式中、Arはフェニル、トリル等のアリール基(重合反応に関与しない不活性な置換基を有していてもよい)で、 $R_8 \sim R_{11}$ は同一でも異なつてもよく、水素原子、置換もしくは非置換の炭素原子数1~5個のアルキル基(但し、置換基は重合反応に関与しない不活性なもの)

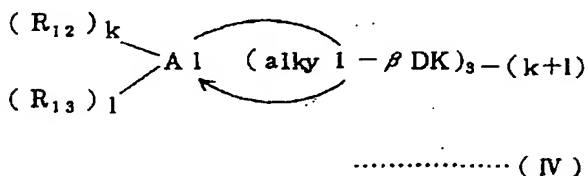
4

である。但し、 $R_8 \sim R_{11}$ のうち少なくとも1つはアルキル基である。]

以上のごときアルキル- β -ジケトン

(H·alkyl- β -DKの式で表す)を配位子とする、

5 本発明触媒の一成分であるアルミニウム錯体は、次の一般式(IV)で表わされる化合物である。



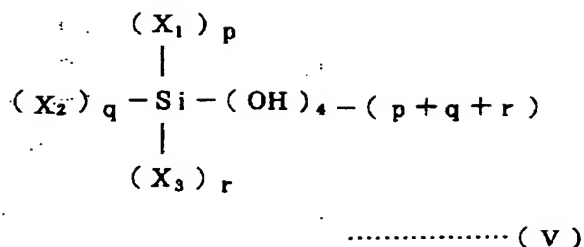
(上式中、 R_{12} と R_{13} は同一でも異なつてもよく、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素原子数1~5個のアルコキシル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基などのアリールオキシ基；アセトキシル基、プロピオニルオキシ基、ステアロイルオキシ基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ベンゾイルオキシ基などのアシルオキシ基；または、配位子としてのアセチルアセトン、エチルアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネート等を表わす。 k 及び l は0~2の整数で $k+l$ は2以下である。)

上記のアルキル- β -ジケトンのアルミニウム錯体のうちでも、本発明にとりより好ましいものとして、トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム、1·1·1-トリメチル-2·4-ペンタジオナトアルミニウム、ジイソプロポキシジビバロイルメタナトアルミニウム、ジアセトキシジビバロイルメタナトアルミニウム、トリス(ベンゾイルトリメチルアセチルアセトナト)アルミニウム、ジオ-トリルオキシジビバロイルメタナトアルミニウム、ジ(アセチルアセトナト)ジビバロイルメタナトアルミニウム、トリス(ブタノイルビバロイルメタナト)アルミニウムがあげられる。

本発明の触媒の他の成分であるシラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物としては、以下に説明するオルガノシラン、及びオルガノシロキサンがある。

本発明に用いるオルガノシランは、一般式(V)

5

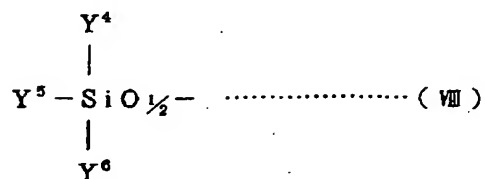
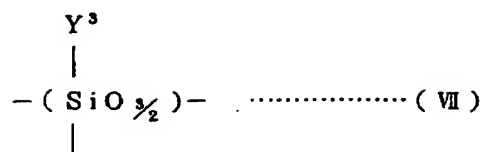
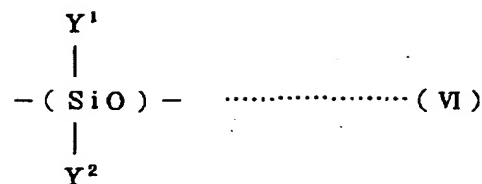


〔上式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は同一でも異なつてもよく、炭素原子数1～5個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラニトロフェニル基、パラクロルフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル等のアルケニル基；又はアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基などを表わす。 p 、 q 及び r は、0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。〕で表わされる。

上記のオルガノシランのうち、本発明によつてより好ましいものとしては、例えばジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニルメチルシラノール、フェニルビニルシランジオール、トリ（パラメトキシフェニル）シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニルエチルシラノール、ジフェニルプロピルシラノール、トリ（パラニトロフェニル）シラノール、フェニルジビニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、2（2-ペンテニル）フェニルシラノール、フェニルジプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノールがあげられる。

また、本発明に用いるオルガノシロキサンは、下記の式（VI）で表わされる二官能性単位及び／又は下記の式（VII）で表わされる三官能性単位から成り、そのシロキサン鎖の末端が下記の式（VIII）で表わされる一官能性単位により封じられたものであつて、

6



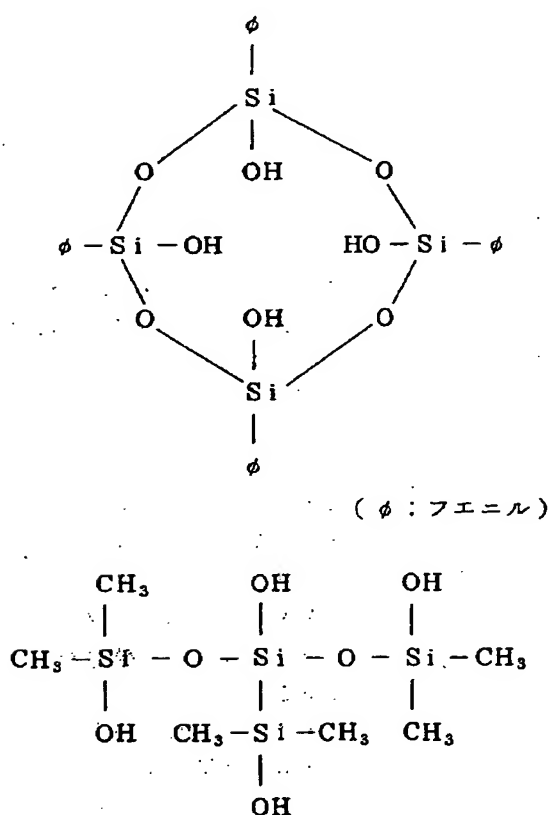
〔上式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 及び Y^6 は同一でも異なつてもよく、水酸基；炭素原子数1～5個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル、パラクロルフェニル、パラニトロフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基のアシロキシ基等を表す。〕特に、構成単位の少なくとも一つが、シラノール性水酸基を少なくとも一つ含むものである。

上記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下で、シラノール水酸基当量が1000以下のものが本発明に適し、更には50～500であるものが好ましい。

このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、1・3-ジヒドロキシ-1・3-ジメチル-1・3-ジフェニルジシロキサン、1・5-ジヒドロキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、1・7-ジヒドロキシ-1・3・5・7-テトラメチル-1・3・5・7-テトラフェニルテトラシロキサン、1・3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1・5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1・7-ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン、1・5-ジヒドロキシ-

7

3・3-ジメチル-1・1・5・5-テトラフェニルトリスロキサン、1・3-ジヒドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサン、1・5-ジヒドロキシヘキサエチルトリスロキサン、1・7-ジヒドロキシオクタプロピルトリスロキサン、1・3・5-トリヒドロキシ-3-エチル-1・1・5・5-テトラメチルトリスロキサン、1・5-ジヒドロキシ-1・1・5・5-テトラフェニル-3・3-ジp-トリルトリスロキサン、



等があり、またSH 6018 (トーレスリコーン 35
(特製：水酸基当量400、分子量1600のメチルフェニルポリシロキサン)などの商品名で入手し得るシリコーン樹脂も該当する。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、以上詳述したアルミニウムのアルキル-β-ジケトン錯 40
体の1種又は2種以上と、シラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物の1種又は2種以上とを、所定の配合比で混合することにより調製される。但し、使用に際して、本発明の触媒の成分である

8

アルキル-β-ジケトンのアルミニウム錯体とシラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物とを別々に同一反応系に添加することも、実質的に本発明の触媒の使用態様であることは言うまでもない。

上記のようにして得られた本発明の触媒は、空气中でも常温では安定であり、取扱い、保存に特別の注意、容器を要しないため、極めて作業性に優れている。

10 本発明の触媒は、エポキシ化合物を重合させホモポリマーを製造する場合、硬化剤例えば酸無水物、ノボラック樹脂等をも使用してコウポリマーを製造する場合のいずれにも使用することができる。

15 本発明の触媒の使用により重合されるエポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、2・3-ブテンオキシド、1・2-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド

20 等の単官能性エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダン

25 トインエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは

30 脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、o-アリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

本発明の触媒を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の種類により一概には言えないが、一般に、エポキシ化合物100重量部当り0.001~10重量部の添加量が普通であり、好ましくは0.01~5重量部添加する。本発明の触媒は約30℃という比較的低い温度以上で高活性を示すため、反応温度は約30~

200℃が良く、好ましくは80～180℃である。重合・硬化反応は、従来の有機金属化合物系触媒のように特に密閉系で行う必要はなく、空气中で十分である。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、上述のように常温では空气中でも安定で取扱い易く、長期の貯蔵も可能である一方、比較的低温で高活性を示すとの利点があるほか、次のような優れた効果を奏することが確認された。即ち、所要の分子量を有するエポキシ重合体が高収率で得られ、エポキシ樹脂成形材料などに採用した場合には良好な機械的特性を有する樹脂硬化物が得られる。該樹脂硬化物の電気特性は、硬化温度が比較的低いにも拘らず良好である。更に、樹脂組成物を調製する場合には他の材料との相溶性が良く、特に無溶剤ワニス調製する場合に都合がよい。

* 以下、本発明の実施例を比較例とともにあげる。

実施例 1

シクロヘキセンオキシド 20 cc、トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム 0.05 g、ジフエニルシランジオール 0.02 g を、N₂ ガスで置換したガラス管重合管に入れて十分に混合し、N₂ ガス置換の状態で封管後、40℃に15時間静置した。次いで、未反応モノマーを常温・減圧下で留去したところ、白色固体の重合体を収率70%で得ることができた。この重合体の分子量をGPCで測定したところ約4000であつた。

実施例2～4、比較例1～4

表1記載のごときエポキシ化合物、触媒、反応条件を用いたほかは実施例1と同様にしてエポキシ化合物を処理した。反応生成物の性状(分子量、収率など)を同表に併せ示した。

表

1

	エポキシ化合物	触 媒	反応温度、時間	反応生成物の性状
実施例1	シクロヘキセンオキシド 20 cc	トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム 0.05 g ジフエニルシランジオール 0.02 g	40℃、15 hr	白色固体の重合体、分子量約4000、収率約70%
" 2	"	トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム 0.05 g トリフエニルシラノール 0.05 g	40℃、1 hr	白色固体の重合体、分子量約4000～5000、収率95%
" 3	"	1・1・1-トリメチル-2・4-ペンタジオナトアルミニウム 0.1 g ジフエニルビニルシラノール 0.2 g	40℃、0.5 hr	白色固体 収率約100%
" 4	"	ジイソプロポキシ(ジビバロイルメタナト)アルミニウム 0.2 g ジフエニルメチルシラノール 0.3 g	40℃、1.0 hr	白色固体 収率約80%
比較例1	"	トリス(ジビバロイルメタナト)アルミニウム 0.1 g	40℃、48 hr	重合体収率0%
" 2	"	ジフエニルシランジオール 0.1 g	40℃、48 hr	"

11

12

	エポキシ化合物	触媒	反応温度、時間	反応生成物の性状
比較例 3	シクロヘキセンオキシド 20 cc	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 0.1 g	40℃、48 hr	液状重合体、分子量約800 収率約80%
" 4	シクロヘキセンオキシド 2 cc	$\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ 錯塩 0.1 g	40℃、15 hr	液状重合体、分子量約800 収率約50%

実施例 5

脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221（商品名、チツソ（株）製；エポキシ当量140）100gにメチルフェニルシリコン樹脂SH6018（商品名、トーレスシリコン（株）製；シラノール性水酸基当量40.0、平均分子量1600、1gとジ（アセチルアセトナト）ジビパロイルメタナトアルミニウム0.5gを加え、空気中で、130℃×15時間の硬化処理を行い、厚さ1mmの樹脂板を作成した。この樹脂板は十分な機械的強度を有し、tan δを測定したところ、180℃で1.20%

実施例 6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828（商品名、シエル社製；エポキシ当量190）100gに、メチルフェニルシリコン樹脂SH6018 2gとジイソプロポキシジビパロイルメタナトアルミニウム1gを加え、空気中で150℃×20hrの硬化処理を施し、厚さ1mmの十分な機械的強度を有する透明な樹脂板を得た。この樹脂板のtan δは6.3%であった。

比較例 5

脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221 100gに、 $\text{BF}_3 \cdot \text{モノエタノールアミン}$ 錯体1gを加え、空気中で150℃×15hrの硬化処理を施して、厚さ1mmの樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは150℃で7%であった。

実施例 7～10；比較例 6、7

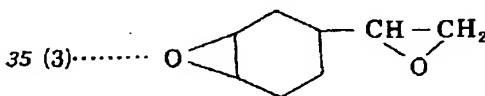
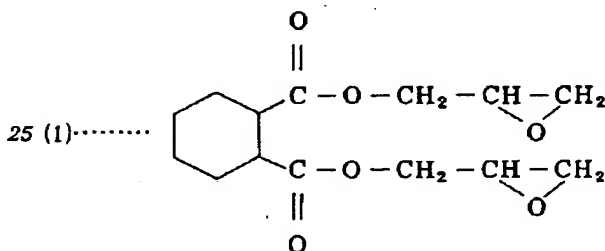
・エポキシ樹脂：エビコート828、同1001（商品名、シエル化学社製；ビスフェノールA型、エポキシ当量500、分子量900）、同152（フェノールノボラック型、エポキシ当量172～179）、ショーダイン540（商品名、昭和電工（株）製；式(1)のエポキシ化合物）、チツソノツクス234（商品名、チツソ（株）式

10 (2)のエポキシ化合物、エポキシ当量約140）、同206（式(3)の脂環式エポキシ樹脂）

・アルミニウム錯体：④トリス（ジビパロイルメタナト）アルミニウム、⑥トリス（1・1・1-トリメチル-2・4-ペンタジオナト）アルミニウム。

・有機ケイ素化合物：④トリエチルシラノール、⑥メチルフェニルシランジオール、③1・5-ジヒドロキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン。

・ BF_3 錯体： $\text{BF}_3 \cdot \text{モノエチルアミン}$ 。



上記の材料を表2に示した組成（重量部）に配合して、実施例7～10、比較例6、7のエポキシ樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間（200℃）、および160℃、13時間で硬化させた場合の硬化樹脂板のtan δ値を測定し、結果も表2に示した。

(重量部)

		実 施 例				比 較 例	
		7	8	9	10	6	7
エポキシ樹脂	エピコート 828	90	40	30	50	80	80
	" 1001	10		20		20	20
	" 157		60				
	シヨードイン 540			20			
	チツソノツクス 234			30			
	" 206		20		50		
有機ケイ素化合物	①	2					
	②		2		2		
	③			2			
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン					3	
Al 錯体	④	2	1		2		2
	⑤			2			
ゲル化時間 (200℃)		6分	3分	5分	1分	1分	1時間以上
tan δ (%、180℃)		5.2	6.1	6.3	5.5	測定不能	—*

* 硬化不十分

実施例 11～14；比較例 8、9

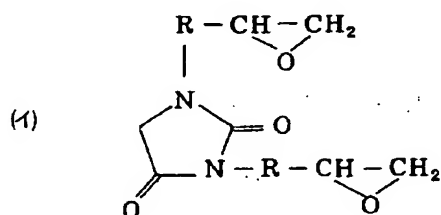
・エポキシ樹脂：CY-350（商品名、チバガイギー社；式(1)のヒダントイン系エポキシ化合物）、エピクロン 830（商品名、大日本インキ㈱；ビスフェノール F 型）、エピコート 828、式(1)の水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物、チツソノツクス 206。

※・アルミニウム錯体：④ジアセチルアセトナトジビバロイルメタナトアルミニウム、⑤ジアセトキシジビバロイルメタナトアルミニウム。

・有機ケイ素化合物：④ジフェニルメチルシラン、⑤フェニルビニルシランジオール。

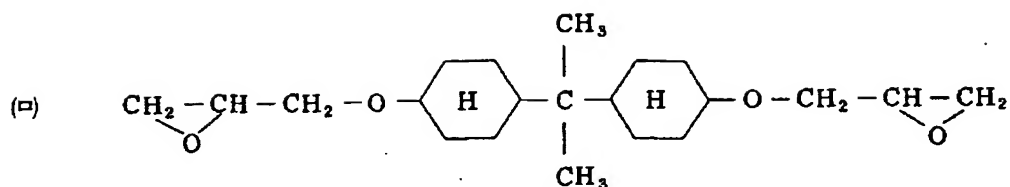
・BF₃ 錯体：BF₃・モノエチルアミン。

※



15

16



上記材料を用いて表3に示すごとく配合（重量部）し、実施例11～14、比較例8、9の樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間（200℃）、160℃16時間で硬化させた場合の硬化※10

※樹脂板の $\tan \delta$ 値、および熱変形温度（DIN 53458による）を測定した。その結果も表3に併せ示した。

表 3

（重量部）

		実 施 例				比 較 例	
		11	12	13	14	8	9
エポキシ樹脂	CY-350	30	80			30	
	エピクロン830	10		30		20	
	エピコート828	40		20	50	30	80
	式(ロ)の化合物			20			
	チツソノックス206	20	20	20	50		20
有機ケイ素化合物	④		2	2			
	⑤	2			2		
アルミニウム錯体	④	2			2	2	
	⑤		2	2			
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン						3
ゲル化時間（200℃）		3分	2分	3分	1分	60分以上	1分
$\tan \delta$ （%、180℃）		4.9	3.5	5.0	4.7	—*	測定不能
熱変形温度（℃）		160	177	147	156	—*	145

* 硬化不十分

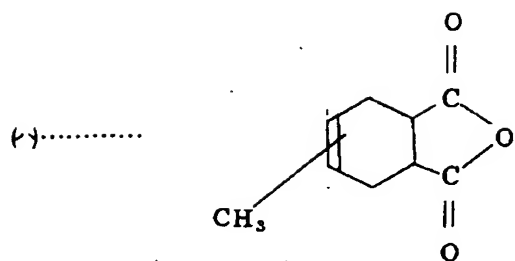
実施例15～17；比較例10

- エポキシ化合物：エピコート828、エピコート1001、ビスフエノールF。
- 酸無水物系硬化剤：エピクロンB-570（商品名、大日本インキ㈱；下記式(ロ)の化合物）

- 有機ケイ素化合物：フェニルメチルシランジオール。

- アルミニウム錯体：トリス（1・1・1-トリメチル-2・4-ペンタジオナト）アルミニウム
- BF₃・モノエチルアミン

17



18

※ 上記の材料を表4に示す組成(重量部)に配合し、実施例15~17、比較例10の樹脂組成物を調製した。160℃、13時間で硬化させて得た硬化樹脂板の180℃におけるtan δ値および5熱変形温度(DIN 53458による)を測定した。結果を同表に示した。

表

4

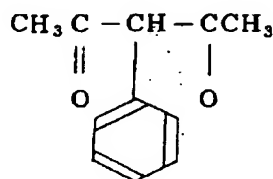
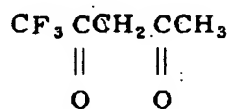
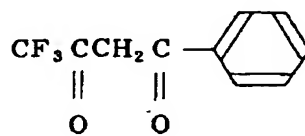
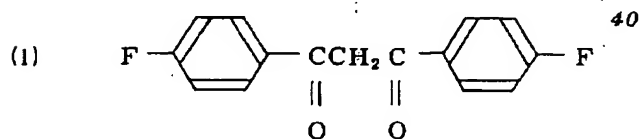
(重量部)

	実 施 例			比 較 例
	15	16	17	10
エビコート828	50	45	80	40
エビコート1001	10	15		20
ビスフェノールF			20	
エビクロンB-570	40	40		40
フェニルメチルシランジオール	1	1	1	
アルミニウム錯体	1	1		
BF ₃ モノエチルアミン				2
tan δ (%) (180℃)	5.3	5.2	6.0	測定不能
熱変型温度(℃)	136	140	101	126

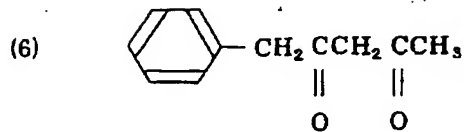
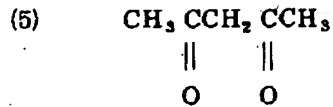
実施例18~20; 比較例11~16

本発明の触媒(実施例18~20)と; 本発明 30 (2) の触媒の構成要件の一つであるカルボニル基のα位炭素がアルキル基を有するβ-ジケトンに配位子とするアルミニウム錯体の代わりに、カルボニル基のα位炭素がアルキル基を持たないβ-ジケトンに配位子とするアルミニウム錯体を用いた触 35 媒(比較例11~16)との触媒活性を比較した。

比較例11~16のアルミニウム錯体としては、次式(1)~(6):

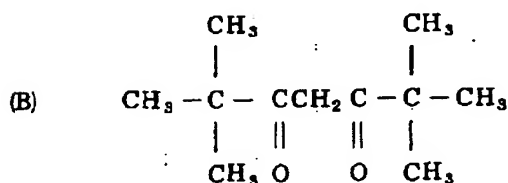
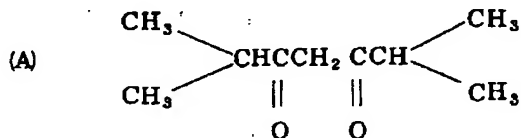


19

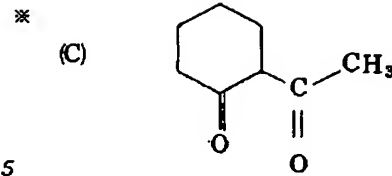


で示されるβ-ジケトンをそれぞれ配位子とする 10 ともトリフェニルシラノールを用いた。
アルミニウム錯体を用いた。

本発明の触媒(実施例18~20)のアルミニウム錯体としては、次式(A)~(C)：



20



で示されるβ-ジケトンをそれぞれ配位子とするアルミニウム錯体を用いた。

有機ケイ素化合物としては、比較例及び実施例

アルミニウム錯体及び有機ケイ素化合物の使用

量は、エポキシ化合物(シクロヘキセンオキシドを使用)と混合したときの割合がそれぞれ0.05モル%になるようにした。反応温度は40℃とし

以上の条件に従って硬化処理を行ない、触媒をアルミニウム錯体として1モル含有する量のエポキシ樹脂組成物から1分後に生成された重合体のモル数(mol./min./mol cat.)を求めた。

20 その結果を、表5に示す。

表

5

		Al 錯体の配位子	重合体生成率 (mol./min./mol cat.)
比較例	11	1	0
	12	2	0
	13	3	0.6
	14	4	2.0
	15	5	3.7
	16	6	0.8
実施例	18	A	4.2
	19	B	18.4
	20	C	6.4

本発明の触媒は、強力な触媒活性を有し、速硬化を必要とする部分の硬化に用いるのに最適である。